

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年1月29日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009661 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 214/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009314
- (22) 国際出願日: 2003年7月23日 (23.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-215533 2002年7月24日 (24.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市北区 中崎西二丁目 4番 12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 北市 雅紀 (KITAICHI,Masanori) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 田中 芳樹 (TANAKA,Yoshiki) [JP/JP];
- 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 植田 豊 (UETA,Yutaka) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 岸根 充 (KISHINE,Mitsuru) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA,Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2番 22号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(国内): US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: FLUORORUBBER COPOLYMER

(54) 発明の名称: フッ素ゴム共重合体

WO 2004/009661 A1

(57) Abstract: Provided is a fluororubber copolymer which comprises perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) units and has excellent chemical resistance and low-temperature resistance, namely a fluororubber copolymer obtained by radical polymerization in the presence of a diiodide compound represented by the general formula (1): RI₂ (1) (wherein R is a saturated fluoro- or chlorofluoro-hydrocarbon group having 1 to 16 carbon atoms, or a hydrocarbon group having 1 to 3 carbon atoms) which comprises 40 to 70 mole % of vinylidene fluoride units, 10 to 25 mole % of tetrafluoroethylene units, and 20 to 35 mole % of perfluoromethyl vinyl ether units and contains 0.05 to 2 wt % of iodine based on the copolymer, and the vulcanizate of which exhibits TR70 of -20 to -30°C as determined according to ASTM D1329 TR test and a volume change of 8 to 20 % after the immersion in a 15:85 (by weight) mixture of Fuel C and methanol at 40 °C for 70 hours.

(57) 要約: 優れた耐薬品性および耐寒性を有する、PMVE単位を含むフッ素ゴム共重合体を提供する。下記一般式(1): RI₂ (1) (式中、Rは炭素数1~16の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1~3の炭化水素基を表す)で表されるジヨウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位40~70モル%、テトラフルオロエチレン単位10~25モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位20~35モル%を含み、共重合体に対して0.05~2重量%のヨウ素を含有するフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちのASTM D1329におけるTR試験においてTR70が-20~-30°C、かつフェュエルC:メタノール=15:85重量比からなる混合液に40°C×70時間浸漬したのちの体積変化率が8~20%であるフッ素ゴム共重合体である。

明 糸田 書

フッ素ゴム共重合体

技術分野

本発明は、フッ素ゴム共重合体に関し、詳しくは、優れた耐メタノール性を有し、さらには優れた耐寒性を有する加硫物を得ることができるフッ素ゴム共重合体に関する。

背景技術

フッ化ビニリデン（VdF）単位を中心としたフッ素ゴムは、その卓越した耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性および耐燃料油性などから、自動車工業、半導体工業、化学工業などの分野において、Oーリング、ホース、システムシール、シャフトシールおよびダイヤフラムなどの形状に形成されて、広く使用されている。そのなかでも、耐薬品性と耐寒性を兼ね備えたものが要求されている。

優れた耐寒性を有するためには、一般的にはパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）が用いられているが、耐寒性と耐薬品性を両立させるのは困難である。前記両特性が改善されたものであっても、TR試験におけるTR10とTR70との差が大きく、実質的な耐寒性は不充分である。これらを両立させるには、特開平7-2947号公報に記載されているように、高価なフルオロビニルエーテルを共重合体中に10モル%以上共重合させなければならず、製造コストが高くなるため現実的ではない。

このようにPMVE単位を含むフッ素ゴムでは、耐薬品性と耐寒性を両立したものは実現されていないのが現状である。

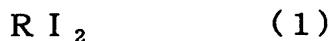
本発明の目的は、優れた耐薬品性および耐寒性を有する、PMVE単位

を含むフッ素ゴム共重合体を提供することにある。

発明の開示

前記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、特定量のヨウ素化合物の存在下に、特定の組成のフッ化ビニリデン（VdF）、テトラフルオロエチレン（TFE）およびパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）を共重合してなるフッ素共重合体が、優れた耐メタノール性を示し、良好な耐寒性を有することを見出した。

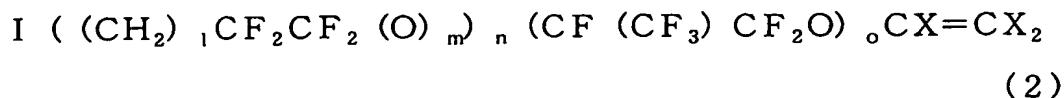
すなわち本発明は、下記一般式（1）：



（式中、Rは炭素数1～16の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基を表す）で表されるヨウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位40～70モル%、テトラフルオロエチレン単位10～25モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位20～35モル%を含み、共重合体に対して0.05～2重量%のヨウ素を含有するフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちの

ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が-20～-30℃、かつフューエルC（Fuel C）：メタノール=15：85重量比からなる混合液に40℃×70時間浸漬したのちの体積変化率が8～20%であるフッ素ゴム共重合体に関する。

さらに、下記一般式（2）：



（式中、Iは0～2の整数、mは0～1の整数、nは0～5の整数、oは0～3の整数、Xはフッ素または水素である）

で表されるヨウ素含有ビニルエーテル単位を1.5モル%以下含むことが好ましい。

前記体積変化率が8～18%、さらに8～16%であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の共重合体は、VdF、TFEおよびPMVEからなる。これらの共重合組成比は、VdF単位40～70モル%、TFE単位10～25モル%、PMVE単位20～35モル%である。VdF単位は42～68モル%であることが好ましく、45～65モル%であることがより好ましい。VdF単位が40モル%より少ないとガラス転移温度が高くなり、70モル%をこえるとガラス転移温度は低くなるが耐薬品性に劣る。また、TFE単位は12～22モル%であることが好ましい。TFE単位が10モル%より少ないと耐薬品性が低下し、25モル%をこえるとガラス転移温度が高くなる。また、PMVE単位は22～32モル%であることが好ましい。PMVE単位が20モル%より少ないとTR試験におけるTR70が高くなり、実質的な耐寒性が損なわれる。35モル%をこえると、PMVEは高価であるため、共重合体の製造コストが高くなる。

これらを共重合する方法は、特に限定されず、懸濁重合、乳化重合などがあげられる。

前記重合は、連鎖移動剤として、下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～16の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基を表す)
で示されるジヨウ素化合物の存在下に、ラジカル重合を行う。

一般式(1)で示される連鎖移動剤としては、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタン、1,3-ジヨードパーカルオロプロパン、1,4-ジ

ヨードパーカルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーカルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーカルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーカルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーカルオロオクタンなどがあげられる。なかでも、室温で液体であるため取扱い性がよいこと、および連鎖移動性がよい点で、1, 4-ジヨードパーカルオロブタンが好ましい。

前記一般式（1）で示される連鎖移動剤の添加量は、特に限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数百 ppm対水濃度）以上が好ましく、上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲であり、特に好ましくは、フッ素ゴム共重合体に対して、0.05～1.5重量%である。

また、その他の重合開始剤として、たとえば過硫酸や過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを使用してもよく、これらの添加量は、特に限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数十 ppm対水濃度）以上が好ましく、上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

これらの重合開始剤は、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。

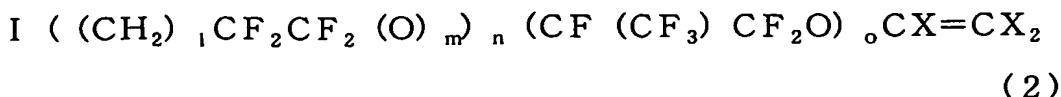
さらに、乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、特にたとえばパーカルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のノニオン性界面活性剤が好ましい。添加量（対重合水）は、好ましくは500～5000 ppmである。

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を

損なわない範囲とする。

さらに、前記共重合体は、下記一般式（2）：

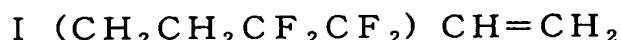
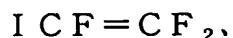
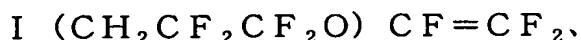


(式中、Iは0～2の整数、mは0～1の整数、nは0～5の整数、○は0～3の整数、Xは各々独立してフッ素または水素である)

で表されるヨウ素含有ビニルエーテル単位を含んでいることが好ましい。

式中のnは、合成反応の容易性や重合時の反応性の点で、1～5であることがより好ましく、特に1～3が好ましい。○は、同様に合成反応の容易性や重合時の反応性の点で、0～3であることが好ましく、特に0～2が好ましい。

具体的には、



などがあげられる。

前記一般式（2）で表される単位の含有量は、フッ素ゴム共重合体中に1.5モル%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.003モル%以上、1.5モル%以下である。前記単位が1.5モル%をこえると、架橋密度が高くなりすぎるために、その成形体の破断伸びが低下する傾向にある。

このようにして得られた共重合体は、0.05～2重量%のヨウ素を含有している。好ましくは0.1～1.5重量%である。このヨウ素は、前記一般式（1）で表されるジヨウ素化合物、および共重合体が前記一般式（2）で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位を含む場合には

それによって、共重合体中に導入される。共重合体中のヨウ素が0.05重量%より少ないと、架橋密度が低くなるため、成形体が充分な破断強度を発現できなくなり、2重量%をこえると、分子量が高くなりすぎるためにゴム練り作業に支障をきたすこととなる。

本発明のフッ素ゴム共重合体は、加硫剤などと混合され、加硫される。

本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよいが、パーオキサイド加硫系が好ましい。

前記パーオキサイド加硫系では、たとえば α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

加硫剤の配合量は共重合体100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。

加硫助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。その中でも特に好ましいのはトリアリルイソシアヌレートである。

加硫助剤の配合量は共重合体100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5.0重量部である。

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤や、酸化亜鉛、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

これら調製法および加硫法は特に制限はなく、従来公知の方法が採用で

きる。

また、本発明のフッ素ゴム共重合体は、下記標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が-20~-30℃、かつフューエルC：メタノール=15:85重量比からなる混合液に40℃×70時間浸漬したのちの体積変化率が8~20%となる。

ここでフューエルCとは、イソオクタンとトルエンの1:1混合液である。

(標準配合)

| | |
|----------------------------------|--------|
| 共重合体 | 100重量部 |
| カーボンブラックMT-C | 30重量部 |
| トリアリルイソシアヌレート | 3重量部 |
| 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン | 1.5重量部 |
| 酸化亜鉛 | 3重量部 |

(標準加硫条件)

プレス加硫 : 160℃で10分間

オープン加硫 : 180℃で4時間、または230℃で24時間

前記TR70が-30℃より低くなることは、VdF/TFE/PMVE系共重合体では難しく、-20℃をこえると、実質的な低温性が悪くなる。好ましくは、-20℃以下であり、-25℃以上である。

また、前記体積変化率が8%より小さくなることは、VdF系フッ素ゴム共重合体では難しく、20%をこえると、薬品におけるシール材料としては不充分となる。好ましくは、8~18%、さらに好ましくは8~16%である。

評価法

<圧縮永久歪み>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫してO-リング（P-24）を作製し、JIS-K6301に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み（CS）を測定する（25%加圧圧縮下に200℃で70時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定）。

(標準配合)

| | |
|--------------------------------|--------|
| 共重合体 | 100重量部 |
| カーボンブラックMT-C | 30重量部 |
| トリアリルイソシアヌレート | 3重量部 |
| 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン | 1.5重量部 |
| 酸化亜鉛 | 3重量部 |

(標準加硫条件)

プレス加硫：160℃で10分間

オープン加硫：180℃で4時間、または230℃で24時間

<ムーニー粘度>

ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

測定機器：（株）上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数：2 rpm

<100%モジュラス(M100)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

<引張強さおよび伸度>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープ

ン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

＜硬さ(shore A)＞

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

＜加硫特性＞

前記1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型を用いて170℃における加硫曲線を求め、最低粘度、最高粘度、誘導時間および適正加硫時間を求める。

＜TR試験＞

ASTM D1329に準拠して行う。

＜耐薬品性(耐メタノール性)＞

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して2cm×2cm×厚さ2mmのシートとした。

M15：前記シートをフューエルC：メタノール=85：15重量比からなる混合液に40℃×73時間浸漬したのちの体積変化率(ΔV)を求める。

M85：前記シートをフューエルC：メタノール=15：85重量比からなる混合液に40℃×70時間浸漬したのちの体積変化率(ΔV)を求める。

実施例1

攪拌装置を有する内容積6リットルのオートクレーブに、純水2リットル、乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ 4g、およびpH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム12水塩0.18gを仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、480rpmでの攪拌下に80℃まで昇温し、

$VdF/TFE/PMVE = 55/4/41$ モル%、内圧が 0.83 MPa になるように圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) 10 mg/m³ 水溶液 2 mL をチッ素ガスにて圧入して重合を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、0.74 MPa まで低下した時点で、 $VdF/TFE/PMVE = 57/13/30$ モル% に調整した混合モノマーを圧入して、0.83 MPa まで再加圧した。このとき、ジヨウ素化合物 I (CF_2)₄I 2.4 g を圧入した。昇圧、降圧を繰り返しつつ、3時間ごとに前記 APS 2 mL をチッ素ガスで圧入して、重合反応を継続した。混合モノマーを 686 g 追加した時点で、未反応モノマーを放出、オートクレーブを冷却して、固体分濃度 26.7 重量% のディスページョンを得た。このディスページョンに 4 重量% の硫酸アルミ水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、ゴム状重合体 730 g を得た。¹⁹F-MNR で測定したゴム状重合体の組成は $VdF/TFE/PMVE = 60/12/28$ (モル%) であった。また、前記ゴム状重合体に含まれるヨウ素は、0.21 重量% であった。

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表 1 に示す。

実施例 2

重合開始時に圧入するモノマー混合物を $VdF/TFE/PMVE = 40/15/45$ (モル%)、圧降下後の再加圧に使用する混合モノマーを $VdF/TFE/PMVE = 57/20/23$ (モル%) としたこと以外は実施例 1 同様にして反応を行い、ゴム状重合体 691 g を得た。¹⁹F-MNR で測定したゴム状重合体の組成は $VdF/TFE/PMVE = 59/18/23$ (モル%) であった。また、前記ゴム状重合体に含まれるヨウ素は、0.15 重量% であった。

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表 1 に

示す。

実施例 3

重合開始時に圧入するモノマー混合物を VdF/TFE/PMVE = 41/15/44 (モル%)、圧降下後の再加圧に使用する混合モノマーを VdF/TFE/PMVE = 57/20/23 (モル%)、前記混合モノマーを 337 g 追加した時点でヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルである I ($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) $\text{CF}=\text{CF}_2$ (IMI) 3.2 g を圧入したこと以外は実施例 1 同様にして反応を行い、ゴム状重合体 685 g を得た。
 $^{19}\text{F}-\text{MNR}$ で測定したゴム状重合体の組成は VdF/TFE/PMVE / IMI = 53.3/21.6/25.0/0.1 (モル%) であった。また、前記ゴム状重合体に含まれるヨウ素は、0.41 重量% であった。

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

重合開始時に圧入するモノマー混合物を VdF/TFE/PMVE = 61/11/28 (モル%)、圧降下後の再加圧に使用する混合モノマーを VdF/TFE/PMVE = 63/21/16 (モル%)、およびジヨウ素化合物 I (CF_2)₄I を 4.8 g としたこと以外は実施例 1 同様にして反応を行い、ゴム状重合体 684 g を得た。 $^{19}\text{F}-\text{MNR}$ で測定したゴム状重合体の組成は VdF/TFE/PMVE = 64/20/16 (モル%) であった。また、前記ゴム状重合体に含まれるヨウ素は、0.34 重量% であった。

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

市販のフッ素ゴム共重合体（共重合体組成：VdF/TFE/PMVE

= 70 / 10 / 20 (モル%)) を使用した。

このフッ素ゴム共重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

比較例 3

市販のフッ素ゴム共重合体（共重合体組成：VdF / TFE / PMVE = 57 / 20 / 23 (モル%)) を使用した。この共重合体はヨウ素を含有しない。

このフッ素ゴム共重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

表 1

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------------------|----------|----------|--------------------|----------|----------|-----------|
| 共重合体組成 (モル%) | | | | | | |
| VdF/TFE/PMVE (/IMI) | 60/12/28 | 59/18/23 | 53.3/21.6/25.0/0.1 | 64/20/16 | 70/10/20 | 57/20/23 |
| ガラス転移温度 (℃) 中間点 | -27 | -25 | -26 | -28 | -32 | -23 |
| ムーニー粘度 (ML1+10、100℃) | 65 | 60 | 62 | 18 | 70 | 83 (121℃) |
| 加硫特性 | | | | | | |
| 最低粘度 (kg) | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.02 | 0.20 | 0.43 |
| 最高粘度 (kg) | 4.78 | 5.10 | 4.81 | 4.98 | 4.20 | 2.95 |
| 誘導時間 (分) | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.9 | 0.6 | 0.7 |
| 適正加硫時間 (分) | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 7.1 |
| 加硫条件 | | | | | | |
| プレス加硫 | 160℃×10分 | 160℃×10分 | 160℃×10分 | 160℃×10分 | 160℃×10分 | 160℃×10分 |
| オープン加硫 | 180℃×4時間 | 180℃×4時間 | 180℃×4時間 | 180℃×4時間 | 180℃×4時間 | 230℃×24時間 |
| 常態物性 | | | | | | |
| 100%モジュラス (MPa) | 2.9 | 3.6 | 5.6 | 4.1 | 3.9 | 8.2 |
| 引張強さ (MPa) | 16.6 | 18.4 | 17.2 | 16.6 | 18.2 | 20.2 |
| 伸度 (%) | 285 | 285 | 205 | 235 | 270 | 175 |
| 硬さ (shore A) | 71.4 | 72.0 | 73.0 | 72.1 | 70.0 | 76.7 |
| 圧縮永久歪み (%) | 23.6 | 25.1 | 16.9 | 18.1 | 21.2 | 32.6 |
| TR試験 | | | | | | |
| TR10 (℃) | -29.0 | -26.5 | -26.5 | -28.0 | -32.0 | -26 |
| TR50 (℃) | -25.0 | -23.0 | -23.0 | -21.5 | -27.0 | -20 |
| TR70 (℃) | -22.5 | -20.0 | -20.5 | -8.0 | -23.0 | -16 |
| 耐メタノール性 | | | | | | |
| M1.5 (ΔV%) 40℃×73時間 | 13.2 | 11.2 | 12.0 | 14.1 | 17.0 | 11.5 |
| M8.5 (ΔV%) 40℃×70時間 | 13.7 | 12.0 | 12.6 | 24.8 | 71.4 | 12.1 |

産業上の利用可能性

本発明によれば、特定量のヨウ素化合物の存在下に、特定の組成のフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロメチルビニルエーテルを共重合してなり、優れた耐メタノール性および耐寒性を有するフッ素ゴム共重合体を得ることができる。

請求の範囲

1. 下記一般式（1）：

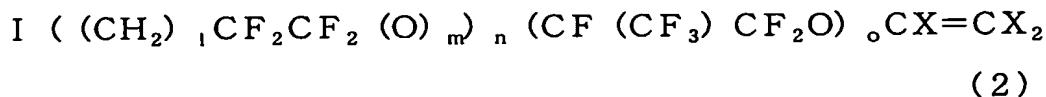


（式中、Rは炭素数1～16の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基を表す）で表されるジヨウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位40～70モル%、テトラフルオロエチレン単位10～25モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位20～35モル%を含み、共重合体に対して0.05～2重量%のヨウ素を含有するフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちの

ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が-20～-30℃、かつフューエルC：メタノール=15：85重量比からなる混合液に40℃×70時間浸漬したのちの体積変化率が8～20%であるフッ素ゴム共重合体。

2. 前記体積変化率が8～18%である請求の範囲第1項記載のフッ素ゴム共重合体。

3. さらに、下記一般式（2）：



（式中、1は0～2の整数、mは0～1の整数、nは0～5の整数、oは0～3の整数、Xは各々独立してフッ素または水素である）で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位を1.5モル%以下含む請求の範囲第1項記載のフッ素ゴム共重合体。

4. 前記体積変化率が8～16%である請求の範囲第1項記載のフッ素ゴム共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F214/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F214/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 8-157539 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text & EP 743329 A1 | 1-4 |
| X | JP 2002-114824 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), Full text (Family: none) | 1-4 |
| P,X | JP 2003-165802 A (Nippon Mektron, Ltd.), 10 June, 2003 (10.06.03), Full text (Family: none) | 1-4 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| • Special categories of cited documents: | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 03 October, 2003 (03.10.03) | Date of mailing of the international search report 14 October, 2003 (14.10.03) |
|--|---|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
|--|--------------------|

| | |
|---------------|---------------|
| Facsimile No. | Telephone No. |
|---------------|---------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 7-316234 A (Ausimont S.p.A.), 05 December, 1995 (05.12.95), Full text & EP 683149 A3 | 1-4 |
| A | JP 3-52907 A (Ausimont Societa a Responsabilita Limitata), 07 March, 1991 (07.03.91), Full text & EP 407937 A1 | 1-4 |
| A | JP 2000-34381 A (Ausimont S.p.A.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full text & EP 967248 A1 | 1-4 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/09314

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C1' C08F214/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int C1' C08F214/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI L Derwent

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 8-157539 A (ダイキン工業株式会社) 1996.06.18, 全文 & EP 743329 A1 | 1-4 |
| X | JP 2002-114824 A (ダイキン工業株式会社) 2002.04.16, 全文 (ファミリーなし) | 1-4 |
| P X | JP 2003-165802 A (日本メクトロン株式会社) 2003.06.10, 全文 (ファミリーなし) | 1-4 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 10. 03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

加賀 直人

4 J 9843



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する請求の範囲の番号 |
|---------------------|---|--------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| A | JP 7-316234 A (オーシモント エス. ピー. エー.) 1995. 12. 05, 全文 & EP 683149 A3 | 1-4 |
| A | JP 3-52907 A (アウシモント、ソチエタ、ア、レスポンサビリタ、リミタータ) 1991. 03. 07, 全文 & EP 407937 A1 | 1-4 |
| A | JP 2000-34381 A (アウジモント エッセ. ピー. ア.) 2000. 02. 02, 全文 & EP 967248 A1 | 1-4 |